

Verification of Translation

U.S. Patent Application Serial No. 09/892,543 filed on June 28, 2001

Title of the Invention:

"METHOD FOR PRODUCING ETHYLENE-VINYL ACETATE  
COPOLYMER AND SAPONIFIED PRODUCT THEREOF"

I, Aya KURODA, whose full post office address is IKEUCHI • SATO &  
PARTNER PATENT ATTORNEYS, Umeda Plaza Building, Suite 401, 3-25,  
Nishitenma 4-chome, Kitaku, Osaka-shi, 530-0047, Japan am the translator  
of the documents attached and I state that the following is a true partial  
translation to the best of my knowledge and belief of JP 45(1970)-3388 B.

At Osaka, Japan

DATED this September 20, 2001

RECEIVED  
OCT 01 2001  
TC 1700

Signature of the translator

Aya Kuroda  
Aya KURODA

Partial translation of JP 45(1970)-3388 B

Publication Date: February 4, 1970

Application No.: 40(1965)-24951

5 Application Date: April 27, 1965

Inventor: Kenji Sato et al.

Applicant: Kurashiki Rayon Co., Ltd.

RECEIVED  
OCT 01 2001  
TC 1700

10 Title of the invention: METHOD FOR PRODUCING VINYL ACETATE  
POLYMER OR COPOLYMER

(column 1, line 17 to column 2, line 32)

Detailed Description of the Invention

15 The present invention relates to a method for producing a vinyl  
acetate polymer or copolymer by a methanol solution polymerization. A  
vinyl acetate polymer or copolymer is produced by a methanol solution  
polymerization. During this production process, methyl acetate is formed  
by a side reaction between vinyl acetate and methanol. It is known widely  
that the relative volatility between methyl acetate and vinyl acetate is  
20 small and they are very difficult to separate. The present invention relates  
to a method in which unreacted vinyl acetate and methyl acetate as a by-  
product are separated from each other and are reused so as to obtain a vinyl  
acetate polymer or copolymer effectively. That is, a methanol solution of  
the above-mentioned polymer or copolymer obtained by a methanol solution  
25 polymerization of vinyl acetate contains unreacted vinyl acetate. The  
methanol solution is introduced into a column for removing unreacted vinyl  
acetate. A methanol vapor is blown into the column through a lower  
portion of the column, and unreacted vinyl acetate is removed through the  
top of the column with methanol by distillation. A methanol solution of the  
30 polymer or copolymer is obtained through a lower portion of the column.  
The distilled solution obtained at this time through the top of the column is  
subjected further to extractive distillation using water as an assistant, and  
is separated into methanol and vinyl acetate. The separated vinyl acetate  
contains a small amount of methyl acetate formed as a by-product. The

recovered vinyl acetate is reused, but it is necessary to separate and remove methyl acetate so as to prevent accumulation of methyl acetate in the system. However, the relative volatility between methyl acetate and vinyl acetate is small. Industrially, recovered vinyl acetate containing methyl acetate is condensed once in a methyl acetate condensing column having about 50 steps at a reflux ratio of about 15, and then further methyl acetate as a by-product is separated in a rectifying column having about 40 steps at a reflux ratio of about 10. However, the separation is still incomplete, and the methyl acetate separated in the rectifying column contains about 20% of vinyl acetate. Also, the methyl acetate separated in the rectifying column is only about 15% of the methyl acetate contained in the distilled solution in the condensing column, and about 65% of the distilled solution in the rectifying column is circulated as a condensed solution. The separated methyl acetate is saponified and recovered as acetic acid and methanol. Acetic acid is reused as a material for synthesizing vinyl acetate, and methanol is reused as a solvent.

The present invention has made it possible to separate easily methyl acetate in recovered vinyl acetate, which has small relative volatility as described above and has been economically difficult to separate, in association with a process for recovering acetic acid by saponifying methyl acetate. That is, the present invention comprises: using a hydrocarbon having 5 to 6 carbon atoms as an assistant, separating methyl acetate from a methyl acetate-containing vinyl acetate by component distillation as a mixture close to an azeotropic composition with the hydrocarbon; when separating the hydrocarbon from this mixture, without separating methyl acetate in the mixture; saponifying methyl acetate to form acetic acid and methanol using an acid catalyst such as a mineral acid or a cation exchanger in the presence of the hydrocarbon; then separating the hydrocarbon, methanol and unreacted methyl acetate from the saponified reaction solution by distillation to separate an acetic acid aqueous solution; and separating the hydrocarbon from the distilled mixture of the hydrocarbon, methanol and unreacted methyl acetate, etc; and reusing the hydrocarbon as an azeotropic solvent.

②日本分類  
26 B 131  
13(7)B 2  
16 B 612.2

日本国特許庁

⑩特許公報

⑪特許出願公告

昭45-3388

④公告 昭和45年(1970)2月4日

発明の数 1

(全3頁)

1

④酢酸ビニル重合体又は共重合体の製造法

①特 願 昭40-24951  
②出 願 昭40(1965)4月27日  
②発 明 者 佐藤賢司  
倉敷市酒津1625  
同 西岡謹一  
倉敷市昭和町460  
①出 願 人 倉敷レイヨン株式会社  
倉敷市酒津1621  
代 表 者 仙石襄  
代 理 人 弁理士 本多堅

図面の簡単な説明

図面は本発明を実施すべき1装置の系統図である。

発明の詳細な説明

本発明はメタノール溶液重合により酢酸ビニルの重合体又は共重合体を製造する方法に関するものである。酢酸ビニル重合体又は共重合体はメタノール溶液重合で製造されるが、この製造工程中、酢酸ビニルとメタノールの反応により酢酸メチルを副生し、酢酸メチルと酢酸ビニルの比揮発度は小さく両者の分離が非常に困難であることは、広く知られている。本発明は未反応酢酸ビニルと副生成物である酢酸メチルを分離して循環使用し、有効に酢酸ビニルの重合体、共重合体を得る方法に関するものである。即ち酢酸ビニルのメタノール溶液重合で得られた前記重合体、又は共重合体のメタノール溶液は未反応酢酸ビニルを含んでおり、これを未反応酢酸ビニル追出塔へ導入し、塔下部よりメタノール蒸気を吹き込んで未反応酢酸ビニルをメタノールと共に塔頂より留出除去して、塔下部より、前記重合体又は共重合体のメタノール溶液を得るが、この際得られる塔頂留出液は水を補助剤として抽出蒸留を行ない、メタノールと酢酸ビニルに分離する。分離した酢酸ビニルは副生した酢酸メチルを少量含んでいる。この回

2

収酢酸ビニルは循環使用するが系内の酢酸メチル蓄積防止酢酸メチルの分離除去は不可欠である。然るに酢酸メチルと酢酸ビニルの比揮発度は小さく、工業的には、酢酸メチル含有回収酢酸ビニルを50段程度の段数を持つ酢酸メチル濃縮塔で還流比15程度で一度濃縮後更に40段程度の段数を持つ精留塔で還流比10程度で副生酢酸メチルを分離しているが、分離はなお不完全で精留塔で分離される酢酸メチルは、約20%の酢酸ビニルを含み、濃縮塔蒸留原液中に含まれる酢酸メチルの約15%に過ぎず、精留塔蒸留原液の約65%は濃縮原液として循環されている。分離された酢酸メチルは鹼化され酢酸とメタノールとして回収され、酢酸は酢酸ビニル合成原料として又メタノールは溶剤として循環使用している。

本発明は前記の如く比揮発度が小さく経済的に分離困難な回収酢酸ビニル中の酢酸メチルの分離を酢酸メチルの鹼化による酢酸回収工程との関連において容易に可能ならしめた。即ち炭素数5及至6の炭化水素を補助剤として酢酸メチル含有酢酸ビニルから、酢酸メチルを共沸蒸留により、前記炭化水素との共沸組成物に近い混合物として分離し、この混合物から前記炭化水素を分離することに当つて前記混合物中の酢酸メチルを分離することなく前記炭化水素存在下に鉍酸の如き酸触媒又は陽イオン交換体を用いて鹼化を行ない、酢酸メチルを酢酸及びメタノールに転化せしめた後、鹼化反応液より前記炭化水素、メタノール及び未反応酢酸メチルを蒸留により酢酸水溶液と分離し、留出した前記炭化水素、メタノール及び未反応酢酸メチル等の混合物から炭化水素を分離し共沸溶剤として循環使用することから成る。

次に図面に従つて本発明の一例を説明すると次のとおりである。重合槽2において酢酸ビニルを触媒を用いてメタノール溶液重合或いは共重合させて得られる酢酸ビニル重合体、共重合体溶液をパイプ3を通し未反応酢酸ビニル追出塔4に供給し塔下部より、メタノール蒸気を吹き込んで塔頂

3

6より未反応酢酸ビニルを追出す。塔底5より酢酸ビニルの重合体共重合体のメタノール溶液を得る。この塔頂留出液は酢酸ビニル-メタノールの混合液で水を補助剤として抽出蒸留塔7にて抽出蒸留することにより酢酸ビニルはメタノールと分離される。メタノールは蒸留塔9で蒸留され精製されたメタノールはパイプ10, 28を通り再び重合溶剤として用いられる。回収酢酸ビニルは副生する酢酸メチルを4~6%含んでいる。回収酢酸ビニルを連続的にパイプ11を経て塔12に供給し、塔頂からは炭素数5~6の炭化水素をパイプ15を経て連続的に導入する。塔12において塔頂からはパイプ13を経て酢酸メチルと前記炭化水素の共沸組成物に近い組成の混合物が留出し、塔下部より酢酸ビニルが排出される。この酢酸ビニルはパイプ10よりのメタノールと一緒にして再び重合に使用される。塔頂から留出した酢酸メチル-前記炭化水素混合物はパイプ13を経て酸化器14に入り混合物中に含有される酢酸メチルに水、濃硫酸を添加し酸化する。酸化反応液は、パイプ26を経て塔16に導入され塔頂からは前記炭化水素、メタノール、未反応酢酸メチルがパイプ18を経て、留出し、酢酸水溶液は塔下部よりパイプ17を経て排出する。塔頂留出液である前記炭化水素、酢酸メチル、メタノールはその他に若干の水を同伴する。この留出液を凝縮するに当って凝縮器を収用すると共に若干の水を直接導入して凝縮させ、分離器19において相分離させた。上層の炭化水素をパイプ22を経て塔20に導入し、前記炭化水素及び酢酸メチルより成る混合物を塔頂より留出させ、パイプ23を経て分離器19における下層と合し、塔21に導入する。

塔21に導入した分離器19の下層部はメタノール、酢酸メチル、炭化水素混合物であるのでパイプ27を経て導入される水を補助剤として抽出蒸留を行ない、僅少の前記炭化水素及び酢酸メチルがメタノールより分離されパイプ24を経て酸化器へ循環され酸化される。塔20の下部よりは、酢酸メチルを0.5%以下含有する前記炭化水素が排出されパイプ15を経て塔2に循環された。塔16の下部より得られる酢酸水溶液からは常法により酢酸が分離する。前記炭化水素の例としては、n-ペンタン、シクロペンタン、n-ヘキサン等及びこれらの混合物がある。尚酢酸メチルの酸化条件を適当に選ぶことにより酢酸メチル

4

の反応率を高めた場合、酸化反応液から前記炭化水素、メタノール、酢酸メチルを留出せしめ酢酸と分離した後直ちに水を補助剤として抽出蒸留を行ない、未反応酢酸メチルと前記炭化水素をメタノールより分離し、酢酸メチルを含む前記炭化水素を酢酸ビニル-酢酸メチル分離操作における共沸溶剤として循環使用することも可能である。

前記操作において酢酸ビニル回収率は99%以上であり、酢酸ビニル中の酢酸メチル及び酢酸メチル-前記炭化水素混合物中の酢酸ビニルは、いずれも0.5%以下である。又酢酸メチルの酢酸及びメタノールとしての回収率は95%以上である。酢酸ビニルの重合或いは共重合の際にはアゾビスブチロニトリルのとき触媒を使用しメタノール溶液中で行なう。

#### 実施例 1

酢酸ビニルをアゾビスイソブチロニトリルを触媒としてメタノールを用いて溶液重合し酢酸ビニル重合体を得た。

塔頂より追出された未反応酢酸ビニルはメタノールを含むので水を補助剤としてメタノールと分離した。

回収酢酸ビニルは副生酢酸メチルを4.5%含んでいる。

塔2においては酢酸メチル100重量部に対し補助剤として沸点範囲48~58℃の石油留分162部をパイプ15を経て導入した。塔頂から留出する共沸混合物は酸化器14へ送られ酢酸メチル100重量部に対し、水70重量部、濃硫酸2重量部を添加し酸化した。塔下部より酢酸ビニルが排出したがこの酢酸ビニル中の酢酸メチル及び塔12の塔頂留出物中の酢酸ビニルは共に0.5%であつた。塔16の塔頂留出液の組成は前記炭化水素67重量部、酢酸メチル26重量部、メタノール7重量部の割合から成り若干の水を同伴する。分離器の上層は蒸留塔20に導き炭化水素62重量部、酢酸メチル38重量部よりなる混合物を塔頂より留出せしめ分離器の下層と合し抽出蒸留塔21に送つてメタノールを分離した。メタノールは再び酢酸ビニル重合溶剤として使用する。この操作で得られたメタノール及び酢酸は分離した酢酸メチルに対し各々96.5%、95.7%であつた。

#### 実施例 2

実施例1と同様に操作し回収酢酸ビニル中の酢

5

6

酸メチル100重量部に対しヘキサン留分（沸点66～70℃）67重量部を用い、酢酸ビニルは酢酸メチル含有量0.5以下で回収率99.5%で得られた。酢酸及びメタノールは分離された酢酸メチルに対し、夫々97.6%、96.2%に

#### 特許請求の範囲

1 メタノール溶液重合により酢酸ビニル重合体又は共重合体を得る過程において回収酢酸ビニル中に含有される副生酢酸メチルを炭素数5乃至6

の炭化水素又はその混合物を補助剤として蒸留により酢酸メチルを留出除去し、この酢酸メチル含有組成物中の酢酸メチルを前記炭化水素と分離することなく、水の存在下に鹼化し、得られる鹼化反応液から前記炭化水素を分離して循環使用することにより、回収酢酸ビニル中の酢酸メチルを除去すると同時に酢酸メチルを酢酸及びメタノールとして回収することを特徴とする酢酸ビニル重合体又は共重合体の製造法。

